Über das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Ammoniak.

Von Dr. **E. v. Sommaruga.**

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das Verhalten des Isatins gegen Ammoniak [1] liessen es mir wünschenswerth erscheinen, bei einfacher constituirten Körpern, als das Isatin ist, dieselbe Reaction zu studiren, um auf diesem Wege Anhaltspunkte für die Constitution des Isatins zu gewinnen; da ja diese trotz der von Shadwell und Claisen ausgeführten Synthese [2] und der neueren Arbeiten Baeyer's über die Körper der Indigogruppe [3] mir noch nicht endgiltig sichergestellt erscheint.

Da ich nun das Isatin, gleichwie den Indigo, für ein Chinon glaubte ansehen zu dürfen, so waren es die einfachst constituirten Chinone, die in der gedachten Richtung in Betracht zu ziehen waren. Die Chinone sind selbst offenbar von verschiedener Constitution, und ist dies auch von Zincke [4] und in gleichem Sinne von mir selbst [5] hervorgehoben worden; insbesondere hat Zincke darauf hingewiesen, dass das Verhalten der Chinone gegen Ammoniak ein so verschiedenartiges sein dürfte, dass hiedurch die Bindungsverhältnisse der Sauerstoffatome in den Chinonen zu ermitteln möglich sein dürfte.

Ich selbst hatte die ganz gleiche Überzeugung gewonnen, und wollte zunächst die leichtest beschaffbaren Chinone, nämlich Benzochinon, Naphtochinon und Phenanthrenchinon in den Bereich meiner Untersuchungen ziehen, nachdem ein in seiner Constitution

---

[1] Wr. Akad. Ber. 76, Juli-Heft und ib. 77, Mai-Heft.
[2] Berl. Ber. 1879, 350.
[3] Berl. Ber. 1878, 1228 und 1296; ib. 1879, 1309.
[4] Berl. Ber. 1878, 1999.
[5] Berl. Ber. 1879, 979.

von diesen Körpern bestimmt abweichender Körper, das Anthrachinon, schon von Liebermann[1] in Bezug auf sein Verhalten gegen Ammoniak war untersucht worden.

Zunächst begann ich mit dem Phenanthrenchinon, nachdem Herr Dr. G. Schultz die Freundlichkeit gehabt hatte, mir mitzutheilen, dass er die von ihm in Gemeinschaft mit Anschütz begonnene Untersuchung[2] dieses Körpers nicht fortzusetzen gedenke; sondern mir den Gegenstand, insoweit Zincke sich nicht desselben angenommen habe, überlassen wolle. Zincke hat nun im Vereine mit seinen Schülern[3] neuerdings vorläufige Mittheilungen gerade über die von mir vorzunehmenden drei Chinone gemacht, so dass ich mich veranlasst sehe, diesen Gegenstand nicht weiter zu verfolgen, sondern die beim Phenanthrenchinon vorerst gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

Über die Producte, die durch die Einwirkung von Ammoniak aus Phenanthrenchinon unter verschiedenen Umständen entstehen, liegen mehrere, jedoch meist unvollständige Angaben vor. Graebe gibt in einer Abhandlung über Chrysochinon[4] ganz kurz an, durch wässeriges Ammoniak aus Phenanthrenchinon zwei Körper $C_{14}H_{11}N_2O_2$[5] und $C_{28}H_{16}N_2$ erhalten zu haben, ohne sonst nur irgend etwas näheres zu erwähnen. Einige Jahre später haben Anschütz und Schultz[6] mitgetheilt, dass durch Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon, wenn zunächst nicht unter höherem Drucke operirt wird, ein Körper entsteht, dem die Formel $C_{14}H_9NO$ zukommt, und der, gemäss seiner Rückverwandlung in das Chinon unter dem Einflusse von heisser Salzsäure, als das Imid des Phenanthrenchinons $C_{14}H_8\begin{matrix}-O\\-NH\end{matrix}$ erkannt wurde. Die genannten Autoren fanden ferner, dass bei Einwirkung von Ammoniak unter höherem Drucke aus dem Phenanthrenchinon ein schön grün-

---

[1] Liebermann und Troschke, Berl. Ber. 1875, 379.
Ann. Chem. Pharm. 196, 54.
[3] Berl. Ber. 1879, 1641.
[4] Berl. Ber. 1874, 785.
[5] Diese Formel ist an sich unrichtig, da die Zahl der Wasserstoffatome unpaar, die der übrigen Atome paar ist.
[6] L. c.

gefärbter Körper entstehe, der sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, über den sie aber ebenfalls keine näheren Mittheilungen machten.

Weiters gaben sie noch an, in der alkoholischen Lösung seien neben grösseren Mengen unveränderten Phenanthrenchinons ein Harz und eine krystallisirbare Verbindung von basischen Eigenschaften enthalten, von welch letzterer sie das Acetat und Nitrat kurz beschreiben. Analysen der Basis und des in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslichen Körpers werden indess keine mitgetheilt.

In der erwähnten vorläufigen Mittheilung[1] bestätigt nun Zincke im Wesentlichen die Ergebnisse der Untersuchung von Anschütz und Schultz, und findet die eine der von Graebe gefundenen Formeln, nämlich die Formel $C_{28}H_{16}N_2$, als annähernd auf die in Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Verbindung passend.

Was nun meine eigenen Versuche mit dem Phenanthrenchinon betrifft, so habe ich, um die Bildung des Chinonimids zu vermeiden, gleich von vorneherein unter ziemlich bedeutendem Drucke operirt, und dabei stets die gleichen Reactionsproducte erhalten, so dass ich wohl sagen kann, dass für die von mir eingehaltene Temperatur die Reaction eine der Qualität, wie Quantität der entstehenden Producte nach ganz constante ist.

Wie bei dem Isatin arbeitete ich stets mit grösseren Mengen (70—100 Grm.) auf einmal, übergoss dieselben mit circa der zehnfachen Menge starken Alkohols und leitete nun getrocknetes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. Hiebei war die Bildung des von Anschütz und Schultz, wie auch von Zincke erwähnten Phenanthrenchinonimids zu beobachten, indem die geringe Erwärmung, die beim Einleiten des Ammoniaks in den Alkohol eintrat, schon hinreichend war, diese theilweise Elimination des Sauerstoffes aus dem Chinon zu bewirken. Die mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung wurde sammt den reichlich darin suspendirten Krystallen des Chinonimids in einen Frankland-schen Digestor eingefüllt, und dieser sodann in einem Wasserbade mit constantem Niveau durch 36 Stunden auf die Kochtemperatur

---

[1] L. c.

des Wassers erhitzt. Längeres Erhitzen ist überflüssig, indem ich mich bei verschiedenen Vorversuchen in Glasröhren davon überzeugt hatte, dass eine längere Dauer des Erhitzens keinen Unterschied in den Reactionsproducten bedingt. Dass die Reactionsproducte qualitativ, wie quantitativ dieselben waren, erwähne ich darum ausdrücklich, weil Anschütz und Schultz in ihrer oben citirten Abhandlung angeben, dass sie unter nicht näher festzustellenden Bedingungen den in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslichen Körper erhalten hätten, indess ich denselben stets beobachtete.

Bezüglich des Rohmaterials will ich noch erwähnen, dass ich anfangs mit käuflichem Phenanthrenchinon arbeitete, das offenbar aus einer Eisessiglösung mit Wasser gefällt war, und nicht besonders schön aussah. Ich schrieb auch den vermeintlichen Verunreinigungen des Präparates es zu, dass mehrere der Reactionsproducte ganz unglaubliche Schwierigkeiten bezüglich ihrer Reindarstellung boten. Später verwendete ich ein aus Alkohol umkrystallisirtes Präparat, das in schönen Nadeln krystallisirt war, den richtigen Schmelzpunkt und auch die von der Theorie geforderten Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff zeigte,[1] ohne dass sich die Schwierigkeiten, die ich eben angedeutet habe, nennenswerth verringert hätten. Vielmehr zeigte es sich, dass die Reaction zwischen Phenanthrenchinon und Ammoniak eine ungemein complicirte, die Zahl der entstehenden Körper eine relativ grosse und von der Bildung grosser Mengen harziger Producte begleitete ist.

War die Reaction zwischen dem Chinon und Ammoniak nach 36-stündigem Erhitzen beendet, so wurde der Digestor erkalten gelassen und geöffnet; der Inhalt bestand nun aus einer noch intensiv nach Ammoniak riechenden, gelbbraun gefärbten Lösung und einer reichlichen Ausscheidung von Krystallen, die schmutziggelb bis gelbbraun gefärbt waren, und im Wesentlichen die Eigenschaften besassen, die Anschütz und Schultz von dem in Schwefelsäure löslichen Körper angegeben haben.

---

[1] 0·3003 Grm. gaben 0·1045 H_2O und 0·8872 CO_2; diess entspricht 80·57 C und 3·36 H; die Theorie verlangt 80·77 C und 3·85 H.

a) Alkoholische Lösung.

In ihr sind zum mindesten zwei krystallisirbare Körper neben einer überaus grossen Menge von einem braunen Harze gelöst, dessen ebenfalls Anschütz und Schultz schon Erwähnung gethan haben. Zur Gewinnung der beiden ersteren verfuhr ich nun folgendermassen. Zuerst wird die, von den in Alkohol unlöslichen Krystallen (*b*) abfiltrirte Lösung durch möglichst weit fortgesetzte Destillation von Alkohol befreit, und die noch heisse Lösung sodann in eine Schale ausgegossen. Beim Abkühlen und längeren Stehen scheidet sich daraus jenes braune Harz aus, von dem Anschütz und Schultz angeben, es bestände grösstentheils aus unverändertem Phenanthrenchinon. Aus dieser, sehr wenig anregend aussehenden Harzmasse kann man durch Behandlung mit kaltem Alkohol die Hauptmenge des Harzes, sowie den einen krystallisirbaren Körper, von dem ich schon in meiner vorläufigen Notiz erwähnte, dass er basische Eigenschaften besitze, ausziehen, indess ein zweiter krystallisirbarer Körper dabei ungelöst zurückbleibt. Wird dieser Rückstand — seine Menge betrug bei Verarbeitung von 200 Grm. Chinon nur wenige Gramm — sodann in heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und stehen gelassen, wenn nöthig das Umkrystallisiren noch ein- bis zweimal wiederholt, so erscheint er in kleinen, flachen Nadeln von gelblicher Farbe; er ist in Chloroform, Äther, Benzol nicht löslich, nur wenig löslich in Aceton, und konnte durch keinerlei Versuche, ihn zu reinigen, farblos erhalten werden. Ich muss sonach die gelbe Farbe des Körpers als eine wesentliche Eigenschaft desselben ansehen. Sein Schmelzpunkt wurde zu 282° C. bestimmt.

Für die Analyse wurde er anhaltend bei 150° C. getrocknet, da er, wie fast alle hier noch zu beschreibenden Derivate des Phenanthrenchinons, das Lösungsmittel, aus dem er krystallisirt wurde, mit grösster Hartnäckigkeit festhält.

Bei der Analyse ergaben

0·2584 Grm. Substanz	0·7682 CO_2 und 0·1102 H_2O
0·2670	0·7932 „ „ 0·1095 „
0·2591	24 CC. N bei 19·6° und 745·6 Mm.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten

C....	..81·08	81·02	—
H.	4·73	4·56	—
N.	—	—	10·02

und somit der Formel $C_{28}H_{19}N_3O$, die verlangt

C	81·35
H......	4·60
N.... ...	10·17

Die Bildung dieses Körpers wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$2C_{14}H_8O_2 + 3NH_3 = 3H_2O + C_{28}H_{19}N_3O.$$

Dieser empirischen Formel entsprechen mindestens die nachfolgenden drei rationellen Formeln in einfacher Weise:

Entweder besteht der neue Körper aus ungleichen Resten zweier Phenanthrenchinonmolecüle, wie dies die Formel

$$\left.\begin{array}{l} C_{14}H_8 \begin{array}{l} -NH \\ -NH \end{array} \\ C_{14}H_8 \begin{array}{l} -O \\ -NH \end{array} \end{array}\right\rangle$$

ausdrückt, das heisst, es ist das eine Atom Sauerstoff nur an einem Phenantrenreste angelagert, oder nicht. In dem letzteren Falle sind zwei einfache Formeln denkbar, und zwar

$$\begin{array}{l} C_{14}H_8 \begin{array}{l} -NH \\ - \end{array} \diagdown \\ \qquad\quad O \quad NH \\ C_{14}H_8 \begin{array}{l} - \\ -NH \end{array} \diagup \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_{14}H_8 \begin{array}{l} -NH \\ - \end{array} \diagdown \\ \qquad\quad NH \quad O \\ C_{14}H_8 \begin{array}{l} - \\ -NH \end{array} \diagup \end{array}$$

die sich nur durch die relativen Plätze unterscheiden, an denen die NH-Gruppen und das Sauerstoffatom sitzen. Die erste, unsymmetrische Formel lässt einen viel leichteren Zerfall des Moleküls unter dem Einflusse nascirenden Wasserstoffes voraussehen, als die beiden letzteren, und es müssten die zwei Verbindungen

$$C_{14}H_8 \begin{array}{l} -NH_2 \\ -NH_2 \end{array} \quad \text{und} \quad C_{14}H_8 \begin{array}{l} -OH \\ -NH_2 \end{array}$$

als das Resultat dieser Spaltung erwartet werden. Die beiden symmetrischen Formeln lassen dagegen einen grösseren Widerstand des Körpers gegenüber nascirendem Wasserstoffe erwarten.

Die kleine, mir zur Verfügung stehende Menge des neuen Körpers wurde, um mindestens einigermassen seine Constitution festzustellen, in Eisessig gelöst, die heisse Lösung soweit mit Wasser verdünnt, dass eben noch keine Fällung eintrat und nun Zinkstaub hinzugefügt. Nachdem einige Zeit die Wasserstoffentwicklung angedauert hatte, wurde in Wasser gegossen. Hiebei schieden sich blendend weisse Flocken aus, die abfiltrirt und mit kaltem Wasser von Essigsäure und essigsaurem Zink befreit wurden. Nach dem Trocknen wurde sodann die Masse in Alkohol aufgenommen, und liess sich, wie ich gleich erwähnen will, scheinbar in zwei verschiedene Substanzen zerlegen, von denen die eine leichter in den Alkohol überging als die andere. Jede der beiden Fractionen wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Dabei wurde die leichter lösliche Portion von der gleichen Farbe, wie der ursprüngliche Körper erhalten, sie erschien unter dem Mikroskope in ganz ähnlichen kleinen Nadeln, besass auch einen Schmelzpunkt, der nur um weniges niedriger lag, als derjenige der ursprünglichen Substanz. Zur Analyse wurde sie bei 130° C. getrocknet und es lieferten

0·2212 Grm. Substanz 0·6539 CO_2 und 0·0913 H_2O
0·2948 24·5 CC. N bei 17° C. und 761·2 Mm.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten

C	80·62	—
H	4·58	—
N	—	9·67,

auf welche sich keine einfachere Formel, als nur wieder $C_{28}H_{19}N_3O$ berechnen lässt, welche verlangt

C	81·35
H	4·60
N	10·17

und glaube ich richtig zu gehen, wenn ich die geringere Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den von der Theorie geforderten Zahlen auf Rechnung kleiner Verunreinigungen oder

eines gewissen Betrages doch noch zurückgehaltenen Alkohols setze. Zu einer nochmaligen Reinigung und Analyse fehlte mir das Material.

Die in Alkohol schwerer lösliche Fraction erschien von etwas lichterer Farbe, wie der ursprüngliche Körper; sie stellte Krystallkörnchen dar, besass einen Schmelzpunkt, der bei ungefähr 290° C.[1] lag, und wurde gleichfalls bei 130° C. getrocknet der Analyse unterzogen.

Es gaben

0·2331 Grm. Substanz 0·6946 CO_2 und 0·0992 H_2O
0·2625 23·3 CC. N bei 14·0° C. und 760·3 Mm.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten

			Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3O$
C....	81·26	—	81·35
H	4·72	—	4·60
N	—	10·47	10·17

und erweisen diese Fraction als einen recht reinen, unveränderten Körper von der mitgetheilten Formel, so dass also durch Zinkstaub in Eisessiglösung keine Einwirkung erzielt worden ist.

Hiemit scheint die erste der oben mitgetheilten Formeln, das ist die unsymmetrische, als nicht zutreffend ausser Betracht zu kommen; welche von den beiden symmetrischen Formeln dagegen für diesen Körper die richtige ist, lasse ich selbstredend unentschieden. Ich will diese neue Substanz bis auf weiteres als Diphenanthrenoxytriimid bezeichnen.

Die Darstellung der oben erwähnten zweiten, krystallisirbaren Substanz, die basische Eigenschaften besitzt, und bei der Behandlung der, aus der ursprünglichen alkoholischen Lösung erhaltenen, Harzmasse mit kaltem Alkohol zugleich mit dem Harze in Lösung geht, ist ungemein schwierig. Ihre Menge ist zudem eine so geringe, dass ich, so wie Anschütz und Schultz, wohl im Stande war, einige ihrer Eigenschaften festzustellen, durch mehrere Analysen,

[1] Ordentliches, glattes Schmelzen zeigen alle diese Körper nicht, sie sintern zuerst zusammen. Überdies lassen die hohen Temperaturen, bei denen diese Erscheinungen eintreten, den Werth solcher Schmelzpunktsbestimmungen überhaupt etwas problematisch erscheinen.

die nicht scharf zu irgend einer Formel passen, indess nahezu um die ganze verfügbare Menge gekommen bin. Über diesen Körper bin ich nur im Stande, folgende Angaben machen zu können.

Aus der durch kalten Alkohol erhaltenen Lösung, die von dem zuvor beschriebenen Diphenanthrenoxytriimid abfiltrirt worden war, kann man die basische Verbindung auf mehrfache Weise erhalten. Einmal versuchte ich es derart, dass die alkoholische Lösung nach ziemlich weitgehender Concentration in Wasser, das mit etwas Salzsäure versetzt war, eingegossen und damit aufgekocht wurde. Dabei schied sich die grosse Menge des Harzes in Form eines in siedendem Wasser knetbaren Klumpens ab, aus dem die Salzsäure wohl scheinbar nennenswerthe Mengen eines Hydrochlorates löste; doch wurde selbst bei oftmaligem Auskochen des Harzes nur eine minimale Menge davon gewonnen. Das salzsaure Salz fiel aus der erkaltenden Lösung in roth gefärbten Nadeln aus, und konnte aus ihm die freie Basis durch Ammoniak in Form von röthlichen Flocken gefällt werden, wie dies in der Abhandlung von Anschütz und Schultz, sowie auch meiner vorläufigen Mittheilung erwähnt ist. Die Reinigung der Flocken nahm ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle vor, und half auch noch dadurch nach, dass ich gelegentlich wieder in ein Salz, und zwar das Nitrat, verwandelte. Dieses fällt nämlich aus einer siedend heissen, wässerigen Lösung, die fast neutral ist, auf Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure in mikroskopischen, körnigen Kryställchen aus; doch wollten nennenswerthe Mengen der Basis sich nicht gewinnen lassen.

Um das oftmalige Auskochen der Harzmasse mit Salzsäure hältigem Wasser zu umgehen, behandelte ich den oben erwähnten Harzklumpen auch mit Benzol, das das Harz und die Base löst, letztere beim Abkühlen indess, freilich in einer noch höchst unreinen Form ausfallen lässt. Doch war diese Ausscheidung für eine Darstellung des Hydrochlorates um so viel geeigneter, dass ich wenigstens die für einige Analysen erforderliche Substanzmenge gewinnen konnte. Den Alkohol hält diese Verbindung auch mit grosser Energie zurück, und diesem Umstande muss ich auch die geringe Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit irgend welchen, auf eine einfache Formel berechenbaren, beimessen; relativ am besten

stimmen die gefundenen Werthe auf die Formel eines Phenanthrendiimids $C_{14}H_8(NH)_2$, dem zwei Moleküle Krystallalkohol anhaften würden.[1]

Da es mir für meine übrigen Versuche über das Isatin von keinem Interesse ist, die Reaction des Ammoniaks auf Phenanthrenchinon noch weiter zu verfolgen, so habe ich auch darauf verzichtet, das hier wohl vorliegende Diimid dadurch reichlicher entstehen zu machen, dass ich bei der Einwirkung des Ammoniaks höhere Temperaturen als die Kochhitze des Wassers in Anwendung gebracht hätte. Ich habe Grund zu vermuthen, dass unter solchen Umständen eine reichlichere Bildung der basischen Verbindung zu erwarten steht.

Die Hauptmenge der in der ursprünglichen alkoholischen Lösung enthaltenen Substanzen ist das erwähnte braune Harz, das beinahe die Hälfte des angewandten Phenanthrenchinons beträgt, aber kein Phenanthrenchinon[2] mehr ist.

b) Rückstand von der alkoholischen Lösung.

Der von der ursprünglichen alkoholischen Lösung abfiltrirte Rückstand enthält nur Spuren von Substanzen, die in Alkohol löslich sind, und zwar sind es, wie es scheint, zwei Körper, die durch mit Ammoniak gesättigtem Alkohol gelöst werden. Der eine krystallisirt in schönen, breiten, braunen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 247° C., der andere in feinen, wolligen Nadeln; diese letzteren sind schwach gelblich gefärbt und schmelzen bei 248° C. Beide Verbindungen wurden in so geringer Menge erhalten, dass an eine Untersuchung derselben nicht gedacht werden konnte. Selbst wenn mehrere Kilos Phenanthrenchinon in Arbeit genommen würden, hätten sich nur wenige Gramm dieser beiden Körper gewinnen lassen. Die Hauptmenge der krystallisirten Reactionsproducte bestand somit aus jenem Körper, von dem Anschütz und Schultz gefunden hatten, dass er in Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich sei, dem sie ferner die Formel $C_{14}H_{10}N_2$ wenigstens annähernd entsprechend[3] fanden. Dieses

---

[1] Der Schmelzpunkt meines Präparates liegt über 285° C.

[2] Anschütz und Schultz erklärten es dafür.

[3] Ann. Chem. 196, 55; es wurde nur C und H bestimmt.

Reactionsproduct macht mehr als die Hälfte des angewendeten Phenanthrenchinons aus; aus 210 Grm. Chinon wurden 120 Grm. von diesem Körper erhalten. Derselbe ist aber kein einheitlicher, sondern besteht, wie Zincke[1] schon angegeben hat, aus zwei verschiedenen Substanzen, die durch Eisessig von einander getrennt werden können. Von der in Eisessig unlöslichen Verbindung wurden 42 Grm. erhalten, indess die Differenz, das ist 78 Grm., in Eisessig löslich waren. Die vollständige Trennung der beiden Körper ist nur durch wiederholtes Auskochen des Gemenges mit neuen Mengen Eisessigs möglich, und aus diesen kochendheiss filtrirten, dunkelbraun gefärbten Lösungen erhält man den löslichen Körper, der indess nicht, wie Zincke angibt, basische Eigenschaften besitzt, auf folgende Weise: Die Filtrate setzen, selbst bei langem Stehen, nicht die Spur einer krystallisirten Substanz ab, indem die reichlich gelösten Verunreinigungen die Krystallisation ganz ausserordentlich hindern. Destillirt man indess die Eisessiglösung sehr weit ab, so beginnt die Flüssigkeit plötzlich zu stossen, und entfernt man nun den Kolben vom Feuer, kühlt ihn überdies durch auffliessendes Wasser ab, so fallen binnen sehr kurzer Zeit reichliche Mengen harter, kleiner, noch stark gelbgefärbter Krystalle heraus. Diese trennt man mit einer Wasserluftpumpe von der nun fast schwarz gefärbten Mutterlauge, wäscht die Krystalle mit kaltem Eisessig, in dem sie kaum löslich sind, gut ab, um durch neuerliche Destillation das Filtrat zu neuen Ausscheidungen von Krystallen zu bringen.

Auf diesem umständlichen Wege gelang es mir, nahezu die ganze Menge der in die Eisessiglösung gegangenen Substanz zu gewinnen. Die Reinigung derselben bot aber im Anfange noch Schwierigkeiten, wie ich nicht leicht ähnliche gefunden habe. Die gelbe von Verunreinigungen herrührende Farbe lässt sich den Krystallen durch Kochen mit Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. nicht benehmen, und nur unter Aufopferung sehr beträchtlicher Mengen an Substanz gelang es mir durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig, dem stets entsprechende Mengen von vorzüglich entfärbender Thierkohle zugesetzt wurden, rein weiss gefärbte Krystalle zu erhalten. Die aus den unreinen

---

[1] Berl. Ber. 1879, 1643.

Lösungen erhältlichen harten Krystallkörner kamen aus reinen Lösungen nicht mehr zum Vorscheine, sondern ich erhielt aus solchen den Körper stets nur in der Form mikroskopischer, zugespitzter Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° C. liegt. Da die Substanz den Eisessig mit grösster Hartnäckigkeit zurückhält, wurde sie für die Analyse entweder anhaltend bei 150° C. getrocknet, oder mit Wasser ausgekocht, getrocknet, mit Äther gewaschen und schliesslich noch bei 100° C. getrocknet.

Es ergaben

0·2717 Grm. Substanz 0·8130 CO_2 und 0·1247 H_2O
0·2451 23·0 CC. N bei 24·0° C. und 743·5 Mm.
0·2848 0·8487 CO_2 und 0·1154 H_2O
0 2575 „ 0·7665 0·1060

Hieraus berechnen sich

C	81·60	—	81·27	81·18
H	5·09	—	4·50	4·59
N	—	10·28	—	—

Diese Zahlen entsprechen verschiedenen Bereitungen der neuen Substanz.

Da es langer Zeit bedurfte, bis die selbst höchst concentrirten Eisessiglösungen nennenswerthe Mengen von Krystallen abschieden, so versuchte ich es, aus solchen Lösungen durch Eingiessen in verdünnten Alkohol die Substanz rascher rein zu gewinnen, und zwar zeigte es sich hiebei, dass eine drei- bis viermalige Wiederholung des Lösens in Eisessig, Entfärbens mit Thierkohle und Fällens mit Alkohol genügte, um ein reines Product zu erhalten. Nach dieser Art der Reinigung wurde der Körper auch nicht in den vorhin erwähnten nadelförmigen Krystallen erhalten, sondern in der Form der aus den unreinsten Lösungen erhaltenen Körner. Der Schmelzpunkt lag wieder über 300° C. und wurde die Substanz für die Analyse ebenfalls bei 150° C. getrocknet.

Es ergaben

0·2611 Grm. Substanz 0·7780 CO_2 und 0·1115 H_2O
0·2802 „ 25·6 CC. N bei 16·5° C. und 745·5 Mm.

Dies entspricht

C. . .	.81·26	—
H. .	4·74	—
N.	—	10·40.

Ungleich leichter als diese Art der Reinigung erwies sich schliesslich die folgende. Versucht man nämlich, diesen Körper mit Zinkstaub in Eisessiglösung zu reduciren, so gelingt dies zwar nicht; dafür verwandelt aber nascirender Wasserstoff selbst ein recht unreines Product in kürzester Zeit derart, dass beim Eingiessen der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung in wässerigen Weingeist nahezu schon beim ersten Male eine blendend weisse Substanz erhalten wird. Ich trug anfänglich natürlich Bedenken, dieses Mittel zur Reinigung in Anwendung zu bringen, da aus Gründen, die weiter unten besprochen werden sollen, die Entstehung eines Körpers, auf den die mitgetheilten analytischen Daten stimmen, sogar einige Zweifel erwecken dürfte. Da sich indess nach einigen Analysen die Thatsache, dass nascirender Wasserstoff nur reinigend, nicht aber reducirend wirkt, bestätigte, so wurde die Hauptmenge der neuen Substanz so, wie selbe von den ersten Krystallisationen vorlag, mit Wasserstoff behandelt und durch einmalige Wiederholung der Operation ein Product erhalten, das bei der Analyse (bei 130° C. getrocknet) ergab:

aus 0·3118 Grm. Substanz 0·9272 CO_2 und 0·1345 H_2O
0·3100 29·5 CC. N bei 29° C. und 746·9 Mm.

Diese Zahlen entsprechen

C..	.81·10	—
H....	4·79	—
N....	—	10·26.

Das Mittel sämmtlicher Analysen ergibt sich sonach zu

C....81·28
H.... 4·74
N....10·31

und entspricht dies der gleichen Formel, die für den in Alkohol löslichen Körper, das erwähnte Diphenanthrenoxytriimid, gefunden wurde, nämlich der Formel $C_{28}H_{19}N_3O$, die ja verlangt

C....81·35
H... 4·60
N....10·17.

Dieser Körper ist mit dem früher erwähnten bestimmt nicht identisch, da er in reiner Form nicht gelb, sondern weiss, in Alkohol selbst beim Kochen nur spurenweise löslich ist, zudem einen Schmelzpunkt besitzt, der über 300° C. liegt, während das Diphenanthrenoxytriimid bei 282° C. schmilzt. Diesem, dem eben genannten Körper isomeren Producte muss dann wohl die andere der oben aufgestellten symmetrischen Structurformeln zukommen, und steht diese dann auch mit der erwähnten Thatsache, dass nascirender Wasserstoff ohne Wirkung ist, im besten Einklange. Ich will diesen Körper einfach als Isodiphenanthrenoxytriimid bezeichnen.

Der in Eisessig unlösliche Körper erwies sich so, wie das von Anschütz und Schultz untersuchte Gemenge dieses Körpers und des eben vorhin beschriebenen, als in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure unlöslich. Wird concentrirte Schwefelsäure auf den Körper gegossen, so färbt sie sich, insoweit selbst nur Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind, roth und erst, wenn grössere Mengen der Säure in Anwendung kommen, blau. Umgekehrt verändert beim Hinzukommen von nur wenig Wasser die blaue Schwefelsäurelösung ihre Farbe in roth, und auf Zusatz weiterer Mengen von Wasser fällt erst der Körper in graulich grünen Flocken heraus. Die Löslichkeit in Schwefelsäure ist eine Eigenschaft, die nur wenig geeignet ist, den Körper in analysenreiner Form zu gewinnen; man erhält ihn indess sehr leicht, wenn auch immerhin mit erheblichen Verlusten, völlig rein, wenn man ihn einer mehrmaligen Sublimation unterwirft. Da die hiezu erforderliche Temperatur eine ganz ungewöhnlich hohe ist, bringt man das rohe Product am besten in eine Platinschale, die auf einem Drahtnetze so hoch erhitzt wird, dass ihr Boden zum gelinden Glühen kommt; alsdann sublimirt die Verbindung in lebhaft glänzenden, breiten, gelben Nadeln in den aufgesetzten Trichter hinein. Für die Analyse habe ich die Sublimation ein- bis zweimal wiederholt, auch zwischen zwei Sublimationen gelegentlich in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Wie die Zahlen zeigen, haben sich Differenzen in der Zusammensetzung dadurch nicht nachweisen lassen. Um das lockere Sublimat für die Verbrennung handlicher zu machen, habe ich dasselbe mit Äther gewaschen, weil es dadurch in einer com-

pacteren Form erhalten wurde. Dabei zeigte sich auch, dass der Körper in geringer Menge in Äther löslich ist, und konnte noch insbesondere nachgewiesen werden, dass die aus einer ätherischen Lösung erhältlichen Krystalle in ihrer Form völlig gleichartig den durch Sublimation gewonnenen sind. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt nicht blos über 320° C., wie Anschütz und Schultz angegeben haben, sondern sogar über dem Siedepunkte des Schwefels. Als ich eine Dampfdichte des Körpers nach der Meyer'schen Methode mit Wood'scher Legirung versuchte, fand sich nach entsprechend langem Erhitzen des Ballons im Schwefeldampf die in das Eimerchen eingestampfte Substanzmenge völlig unverändert und ungeschmolzen vor.

Bei den von mehreren Bereitungen dieser Substanz ausgeführten Analysen wurden folgende Zahlen erhalten:

Eine zweimal sublimirte, in Schwefelsäure gelöste, mit Wasser gefällte und dann nochmals sublimirte Probe ergab aus

0·2517 Grm. Substanz 0·8157 CO_2 und 0·1002 H_2O
0·2608 0·8454 0·1045

eine bloss dreimal sublimirte Probe aus

0·2128 Grm. Substanz 0·6900 CO_2 und 0·0900 H_2O
0·2801 20·6 CC. N bei 27·3° C. und 744·3 Mm.

eine dritte, bloss zweimal sublimirte Probe aus

0·2910 Grm. Substanz 20·8 CC. N bei 25·5° C. und 745·6 Mm.

Diese Zahlen entsprechen in Procenten

C...	88·38	88·40	88·43	—	—
H...	4·42	4·45	4·70	—	—
N...	—	—	—	7·84	7·81

und passen somit genau zu der Formel $C_{28}H_{16}N_2$, die verlangt

C...88·42
H... 4·21
N... 7·37.

Dieser Körper, den ich Diphenanthrenazotid zu nennen vorschlage, ist offenbar nach der Gleichung

$$\underbrace{2C_{14}H_8O_2} + 2NH_3 = \underbrace{C_{28}H_{16}N_2} + 3H_2O + O$$

entstanden. Da mir anfänglich diese Gleichung mit Rücksicht auf das Freiwerden von Sauerstoff etwas unwahrscheinlich vorkam, so suchte ich mich zu vergewissern, ob nicht in dem in Alkohol unlöslichen Theile der Reactionsproducte ausser dem Isodiphenanthrenoxytriimid noch ein Sauerstoff reicherer Körper, speciell ein solcher von der Formel $C_{28}H_{19}N_3O_2$ vorhanden sei. Dieser letztere hätte nämlich gleichzeitig mit dem Azotid nach der Gleichung

$$\underbrace{4C_{14}H_8O_2}+5NH_3=\underbrace{C_{28}H_{19}N_3O_2}+\underbrace{C_{28}H_{16}N_2}+6H_2O$$

entstehen können. Meine Bemühungen, insbesondere in dem in Eisessig löslichen Theile des Reactionsproductes einen Körper dieser Formel aufzufinden, waren vergebliche. Es bleibt somit nur übrig, in dem in der alkoholischen Lösung *(a)* reichlich vorhandenen Harze jenen Körper, der durch die vorübergehende Entwicklung freien Sauerstoffes gebildet worden sein kann, zu vermuthen. Bis zu einem gewissen Grade steht damit in Übereinstimmung, dass die harzigen Verunreinigungen der beiden Körper $C_{28}H_{19}N_3O$ gerade durch nascirenden Wasserstoff am besten beseitigt werden können.

Die Constitution des Diphenanthrenazotids lässt sich am einfachsten durch die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l}
C_6H_4 - C - \\
\;| \qquad\;\; \| \qquad\quad \mathbf{N} \\
C_6H_4 - C - \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
C_6H_4 - C - \\
\;| \qquad\;\; \| \qquad\quad \mathbf{N} \\
C_6H_4 - C -
\end{array}$$

wiedergeben, und erscheint durch die Existenz dieser Verbindung der directe Nachweis erbracht, dass im Phenanthrenchinon die beiden Sauerstoffatome unter einander gebunden sein müssen, denn nur so ist es erklärlich, dass zwei untereinander verbundene, somit in Summe vierwerthige Stickstoffatome für vier Sauerstoffatome in zwei Molekülen Phenanthrenchinon eintreten können.

Anschütz und Schultz haben in ihrer mehrfach citirten Abhandlung die Ansicht ausgesprochen, dass unter den zwei möglichen Formeln des Phenanthrenchinons

$$C_{12}H_8\begin{matrix}-CO\\ \|\\ -CO\end{matrix}\Big\rangle \quad \text{und} \quad C_{12}H_8\begin{matrix}-C=O\\ |\\ -C=O\end{matrix}$$

die letztere die wahrscheinlichere ist, und hätte sich daraus als Consequenz ergeben, dass bei der Umwandlung des Phenanthrens, dem nur die Formel $C_{12}H_8\begin{matrix}-CH\\ \|\\ -CH\end{matrix}$ zukommen kann, in sein Chinon eine Sprengung der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome der Seitenkette erfolgen müsste. Diese Annahme ist nun nicht mehr zulässig, und für das Phenanthrenchinon die von Graebe[1] angenommene zweiwerthige Gruppe $\begin{matrix}-O\\ \\ -O\end{matrix}\Big\rangle$ wirklich nachgewiesen.

Dieses Phenanthrenazotid erinnert in seiner Constitution einigermassen an die echten Azokörper einerseits, an die aus den Aldehyden entstehenden Hydramide, sowie an die von Weselsky[2] erhaltenen stickstoffhältigen Derivate des Resorcins andererseits. Mit den ersten und letzten hat es die Eigenschaft, gefärbt zu sein, gemein, dagegen ist es nur ausserordentlich wenig reactionsfähig. Es lag z. B. sehr nahe zu versuchen, ob nicht durch Einwirkung von Wasserstoff eine Sprengung des Moleküls möglich sei, die durch Aufnahme von zwei Atomen dieses Elementes zur Darstellung eines Phenanthrencarbazols $C_{12}H_8\begin{matrix}-C\\ \|\\ -C\end{matrix}\Big\rangle NH$ hätte führen sollen. Bei einem Körper, der nur in concentrirter Schwefelsäure löslich ist, war nur die Reduction mit Zinkstaub von Aussicht. Destillirt man nun das mit einer grossen (20—30fachen) Menge Zinkstaub gemengte Azotid in lebhafter Rothglut, indem man gleichzeitig noch einen Strom Wasserstoffgases durch die Röhre leitet, so wird das Azotid absolut nicht verändert.

---

[1] Ann. Chem. 146, 1.

[2] Die von Weselsky (Ann. Chem. 162, 273) für diese Verbindungen gewählte Bezeichnung als Diazoresorcin u. s. w. ist nicht ganz glücklich gewählt, da in derselben von einer eigentlichen Diazoform der Stickstoffatome gar keine Rede ist, die Bindung der Stickstoffatome untereinander vielmehr auf der willkührlichen Annahme fünfwerthigen Stickstoffes beruht. Letzteres ist zur Erklärung seiner Verbindungen ganz überflüssig.

Ich vermuthe mit Grund, dass dieses Azotid nur der erste Vertreter einer ganzen Classe neuer Stickstoffverbindungen sein dürfte.

Wenn meine hier besprochenen Versuche, die nicht in jeder Hinsicht die Reaction des Ammoniaks auf Phenantrenchinon völlig aufgeklärt haben, trotzdem keine Fortsetzung meinerseits finden werden, so geschieht dies einfach desshalb, weil Zincke die Reaction des Ammoniaks auf Chinone überhaupt mit seinen Schülern studirt, und es mir ferne liegt, ihm in sein Arbeitsgebiet nunmehr weiter einzugreifen.

Wiener Universitäts-Laboratorium.
Jänner 1880.